

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 5 : C08F 8/00, 291/00 C08J 3/03	A1	(11) International Publication Number: WO 93/02112 (43) International Publication Date: 4 February 1993 (04.02.93)
(21) International Application Number: PCT/NO92/00123 (22) International Filing Date: 15 July 1992 (15.07.92) (30) Priority data: 9115372.6 16 July 1991 (16.07.91) GB (71) Applicant (for all designated States except US): SINVENT A/S [NO/NO]; N-7034 Trondheim (NO). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only) : BERGE, Arvid [NO/NO]; Erling Skjalgsons gt. 14, N-7030 Trondheim (NO). NILSEN, Tom-Nils [NO/NO]; Fjordgløttvn. 15, N-7053 Ranheim (NO). BJØRGUM, Jon-Olav [NO/NO]; Nedre Flatåsvn. 2C, N-7079 Flatåsen (NO). UGELSTAD, John [NO/NO]; Kongensgt. 84, N-7012 Trondheim (NO).		(74) Agent: GØRBITZ, Johan, H.; Bryn & Aarflot A/S, P.O. Box 449 Sentrum, N-0104 Oslo (NO). (81) Designated States: AU, BR, CA, FI, JP, NO, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE). Published <i>With international search report.</i> Best Available Copy
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING A DISPERSION AND FOR PREPARING POLYMER PARTICLES (57) Abstract Process for producing a dispersion, wherein dispersed slightly crosslinked polyvinyl seed particles are swollen with an ionizing liquid, said seed particles containing covalently linked ionizable groups causing a swelling of the seed particles by the ionizing liquid to form a dispersion of droplets, wherein the resulting droplets after the swelling have a volume which is at least 5 times that of the seed particles. Said ionizing liquid may be or contain a polymerizable monomer or be charged with such a monomer. Polymerization of the monomers is effected in the droplets during or after the swelling, to form polymer particles.		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-500124

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)1月5日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 12/08	M J T	7211-4 J	
8/00	M J D	7308-4 J	
22/06	M L T	7242-4 J	
C 0 8 L 25/00	L E J	9166-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-502749
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)7月15日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)1月14日
 (86) 国際出願番号 P C T / N O 9 2 / 0 0 1 2 3
 (87) 国際公開番号 W O 9 3 / 0 2 1 1 2
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)2月4日
 (31) 優先権主張番号 9 1 1 5 3 7 2 . 6
 (32) 優先日 1991年7月16日
 (33) 優先権主張国 英国 (G B)
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I T, L U, M C, N L, S E), A U, B R, C A, F I, J P, N O, U S

(71) 出願人 シンベント アクチーセルスカフ
 ノルウェー国 エヌ-7034 トロンドヘイム (番地なし)
 (72) 発明者 ベルゲ, アルビッド
 ノルウェー国 エヌ-7030 トロンドヘイム, エルリング スカヤルグソンズ グト. 14
 (72) 発明者 ニルセン, トム-ニルス
 ノルウェー国 エヌ-7053 ランヘイム, フヨルドグロットブ. 15
 (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散液の製造法及びポリマー粒子の製造法

(57) 【要約】

分散された僅かに架橋したポリビニル種粒子をイオン化用液体を用いて膨潤させる分散液の製造法にして、該種粒子は、該種粒子をイオン化用液体により膨潤させて液滴の分散液を形成する共有結合したイオン化可能な基を含有し、膨潤後に得られる液滴は該種粒子の容積の少なくとも5倍の容積を有する、前記分散液の製造法。該イオン化用液体は重合可能なモノマーであるか、又は該モノマーを含有するものであってもよいし、或いはそのようなモノマーが仕込まれるものであってもよい。該モノマーの重合は膨潤中又は膨潤後に液滴中で行われてポリマー粒子を形成する。

請求の範囲

1. 分散された塩かに架橋したポリビニル種粒子をイオン化用液体を用いて膨脹させる分散液の製造法にして、該種粒子は、該種粒子を該イオン化用液体により膨脹させて該液の分散液を形成する共有結合したイオン化可能な基を含有し、膨脹後に得られる該液は該種粒子の容積の少なくとも5倍の容積を有する、前記分散液の製造法。

2. 前記の、膨脹後に得られる該液が該種粒子の容積の少なくとも10倍の容積を有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記ポリビニル種粒子が、一官能性ビニルモノマーと架橋用の多官能性ビニルモノマーとを、該多官能性ビニルモノマーをモノマーの総重量基準で0.01〜3重量%の量で使用して重合させることによって製造される、請求の範囲第1〜2項のいずれか1項に記載の方法。

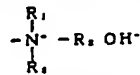
4. 前記ポリビニル種粒子がスチレン又はスチレン誘導体と架橋用の多官能性ビニルモノマーから製造される、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。

5. 前記種粒子中のイオン化可能な基がスルホン酸基(−SO₃H⁺)又はスルホン酸の塩である、請求の範囲第1〜4項のいずれか1項に記載の方法。

6. 前記スルホン酸基が、種粒子を製造するためにスルホン酸基を芳香族環に共有結合して含有する一官能性の芳香族ビニルモノマーを用いることによって種粒子に組み込まれる、請求の範囲第5項に記載の方法。

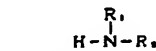
7. 前記スルホン酸基が芳香族環のスルホン化による種粒子の後置性によって該種粒子に組み込まれる、請求の範囲第5項に記載の方法。

8. 前記種粒子中のイオン化可能な基が式

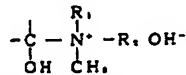


(式中、R₁、R₂及びR₃はアルキルである。)

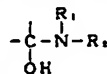
のものから選択される、請求の範囲第1〜4項のいずれか1項に記載の方法。



のアミンとの反応、続いて、所望ならば、炭化メチルとの反応、次いで基



をもたらし水酸化アルカリとの反応で



(式中、R₁、R₂及びR₃はアルキル基である。)

に転化させる、請求の範囲第15項に記載の方法。

18. 前記種粒子を、該粒子を膨脹させるイオン化用液体に分散させる、請求の範囲第1〜7項のいずれか1項に記載の方法。

19. 前記種粒子を膨脹させるイオン化用液体が水である、請求の範囲第1〜18項のいずれか1項に記載の方法。

20. 前記イオン化用、膨脹性液体が強いカチオン性誘導体と能を有する非プロトン系液体である、請求の範囲第1〜18項のいずれか1項に記載の方法。

21. 前記膨脹性液体がDMSOである、請求の範囲第20項に記載の方法。

22. 前記種粒子を非膨脹性液体に分散させ、得られた分散液に膨脹性液体を仕込んで該非膨脹性液体に分散されたイオン化用液体で膨脹された種粒子より成る液滴を形成させる、請求の範囲第1〜17項のいずれか1項に記載の方法。

23. 前記種粒子を膨脹させて液滴を形成するイオン化用膨脹性液体が重合可能なモノマーであるか、又は該モノマーを含有するものであるか、或いはそのようなモノマーが仕込まれるものであり、そして該モノマーの重合を膨脹中又は膨脹後に該液滴中で行ってポリマー粒子を形成する、請求の範囲第1〜22項のいずれか1項に記載の方法。

24. 前記重合を該重合の触媒として作用する該粒子上のイオン化可能な基により行う、請求の範囲第23項に記載の方法。

9. 前記種粒子が、第一段階でクロロメチルスチレンと多官能性ビニルモノマーから種粒子を製造し、得られたポリマー中のクロロメチル基を第二段階で式



(式中、R₁、R₂及びR₃は請求の範囲第8項に与えられた意味を有する。)の化合物と反応させ、続いて水酸化アルカリと反応させることによって製造される、請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 前記種粒子が、イオン化可能な基がカルボキシル基である種粒子を与えるべくアクリル酸又はその誘導体と架橋用の多官能性ビニルモノマーから製造される、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。

11. 前記種粒子がアクリル酸又はその誘導体と多官能性のビニルモノマーとを有機溶剤中で重合させることによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 前記種粒子が、アクリル酸エステルと多官能性ビニルモノマーとを重合し、続いて該エステル基を加水分解してカルボキシル基を与えることによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。

13. 前記種粒子が、無水アクリル酸と多官能性ビニルモノマーとを非プロトン系溶剤中で重合し、続いて該無水物基を加水分解してカルボキシル基を与えることによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。

14. 前記種粒子が、無水マレイン酸及び/又は無水フマル酸を一官能性ビニルモノマー及び多官能性ビニルモノマーと非プロトン系溶剤中で重合し、続いて該無水物基を加水分解してカルボキシル基を与えることによって製造される、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。

15. エポキシ基を含有する種粒子を製造し、該エポキシ基を続いてイオン化可能な基に転化させる、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。

16. 前記種粒子のエポキシ基を重基酸塩イオンとの反応によりスルホン酸基に転化させる、請求の範囲第15項に記載の方法。

17. 前記エポキシ基を該エポキシ基と式

25. 前記粒子上のイオン化可能な基が共反応体として作用するものである、請求の範囲第23項及び第24項のいずれか1項に記載の方法。

26. 前記重合が段階成長重合である、請求の範囲第22項及び第23項のいずれか1項に記載の方法。

27. 前記モノマーがレゾルシンノールとホルムアルデヒドである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。

28. 前記モノマーがフルフリルアルコールである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。

29. 導入された前記モノマーがエポキシ化合物を含有するものである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。

30. イオン化可能な基を有する種粒子の非イオン化用液体中分散液を該非イオン化用液体を通して攪拌するモノマー含有イオン化用液体と接触させて該種粒子を膨脹させ、そして重合を行う、請求の範囲第22項に記載の方法。

31. 前記重合を該重合の触媒として作用する種粒子上のイオン化可能な基により行ってポリマー粒子を形成する、請求の範囲第30項に記載の方法。

32. 前記粒子上のイオン化可能な基が共反応体として作用するものである、請求の範囲第30項及び第31項のいずれか1項に記載の方法。

33. 前記得られたポリマー粒子を熱分解に付して炭素粒子を形成する、請求の範囲第23〜32項のいずれか1項に記載の方法。

34. 前記種粒子が請求の範囲第1〜22項のいずれか1項に記載の単分散液滴及び請求の範囲第23〜33項のいずれか1項に記載の単分散ポリマー粒子を与えるべく単分散性である、請求の範囲第1〜33項のいずれか1項に記載の方法。

35. 請求の範囲第1〜22項及び第34項のいずれか1項に記載の方法により製造された液滴の分散液。

36. 請求の範囲第23〜34項のいずれか1項に記載の方法により製造されたポリマー粒子。

明 細 書

分散液の製造法及びポリマー粒子の製造法

本発明は液相の分散液にして、続いて重合場所としての液体をイオン化する際に高度に影響することができる種粒子を用いて、例えば段階成長重合によるポリマー粒子の製造に使用することができるそのような段階分散液の製造法、及びそのようにして得られる生成物に関する。

ポリマー粒子、特にフェノール系ポリマーのようなポリマーに基づく段階重合粒子は従来から反応体を水に溶解し、得られた溶液を次いで水不溶性の有機液体に分散させる油中水型乳化技術を用いて製造されて来た。その後には重合は、例えば加熱によって及び/又は触媒の導入によって開始される。重合後、粒子は分離され、そして所望によっては水に再分散される。

油中水型エマルジョンに基づく方法には幾つかの欠点がある。重合と最終粒子の分離の両方を複雑と融合を起させずに行うことが難しいのである。もう一つの問題は、重合の開始が速すぎないようにすることである。即ち、重合は油中水型エマルジョンが調整される前は開始されるべきでない。触媒重合を採用する場合は、触媒を外側の連続有機相を通して水滴に導入することが必要であるだろう。このような方法は、粒徑を簡単にかつ再現可能に制御することが望まれる場合には適当でなく、特に単分散系、即ち粒子が全て同じ寸法のものである場合の系の製造には全く適していない。

本発明は、まず液相の分散液を調製し、次いで、ポリマー粒子が所望とされる場合は、それら液相中でモノマーの重合を行うことによって上記の欠点を回避しようとするものである。

しかし、本発明の1つの面によれば、分散された僅かに架橋したポリビニル種粒子をイオン化用液体により影響させる分散液の製造法にして、それら種粒子がそれらをイオン化用液体により影響させて液相の分散液を形成する共有結合したイオン化可能な基を含有し、影響液に得られる液滴の容積が種粒子の容積の少なくとも5倍、特に少なくとも10倍の容積を有する、前記分散液の製造法が提

供される。

本発明のもう1つの面によれば、共有結合したイオン化可能な基を含有する、分散された僅かに架橋したポリビニル種粒子を重合可能なモノマーであるか又はそのようなモノマーを含有し、或いはそのようなモノマーが仕込まれるイオン化用液体により影響させて液相の分散液を形成し、そして液相中又は影響液にモノマーの重合を液相中で行わせてポリマー粒子を形成する、ポリマー粒子の製造法が提供される。

イオン化可能な基はイオンを形成する(即ち、イオン化する)ことができる基である。即ち、それら基はイオンの形態で存在することができるものである。そのような基の周知の例は酸及び塩基の基並びにそれらの塩である。これらについては以下において更に説明する。影響性液体とも称されるイオン化用液体は上記のイオン化可能な基をイオン化することができるもので、イオン化可能な基が共有結合されている種粒子はそのイオン化用液体により影響せしめられる。

これらの方法において、元々の種粒子は、典型的には、最終ポリマー粒子の小さい部分、例えば20重量%未満、好ましくは10重量%未満を構成するに過ぎない。

適当な種粒子はイオン化用液体中で高度の影響を果す化学的基を有する僅かに架橋したポリビニルポリマーより成る。

酸又は塩基の基を含有する種粒子は極めて影響性であることに加えて、酸触媒重合及び塩基触媒重合において触媒中心としても作用する。

本発明の方法は単分散粒子の製造に特に適している。

本発明の方法で使用するための種粒子は、例えばビニルモノマーを水性媒体中の乳化重合、段階重合又はミニ段階重合等の公知の方法を用いてラジカル重合することによって製造することができる。

種粒子はまた有機液体中での分散重合によっても形成することができる。分散重合法はK. E. J. バレット(K. E. J. Barrett)によって詳細に説明されている["有機媒体中での分散重合(Dispersion Polymerization in Organic Media)", J. ワイレー・アンド・サンズ社(J. Wiley & Sons)、ロンドン

(London)、1975年]。この方法はモノマーの溶剤であるが、立体安定剤(steric stabilizer)の存在に起因して安定なポリマー粒子として沈降する生成物がポリマーの溶剤ではない有機液体中でモノマーを重合させることを含む。この方法は多数のモノマーの重合又は共重合に用いることができ、また僅かに架橋したポリマーの製造も可能にする。

ほとんど全てのモノマーは一官能性のビニルモノマーであり、従って種粒子の架橋は少量の多官能性のビニルモノマーを用いることによって達成される。本発明で使用する事ができる架橋剤、例えば多官能性ビニルモノマーの量は、好適には、ビニルモノマーの総重量基準で0.01〜3%の範囲である。

"一官能性のビニルモノマー"及び"多官能性のビニルモノマー"なる用語は本明細書ではそれぞれ

- a) 1個の重合可能な二重結合、及び
- b) 2個又は3個以上の重合可能な二重結合

を含有するモノマーを記述すべく用いられている。

特に有用な種製造法は、所定の寸法を有する単分散種粒子の製造を可能にするウゲルスタッド(Ugelstad)の活性化膨潤法(米国特許-A-第4,459,378号)である。

種粒子のイオン化用液体中における高度の影響に寄与する共有結合したイオン化可能な基は決定性法で種粒子に導入することができる。イオン化可能な基はまた種の製造に用いられるモノマー中に存在していてもよく、また、必要ならば、これらの基は種形成中に一時的に保護されていてもよい。適当な基にスルホン酸基、ホスホン酸基又はカルボン酸基のような酸基、三級アミン又は四級アンモニウムヒドロキシドのような塩基の基並びにこれら酸及び塩基の塩がある。

種粒子は、例えば、ジビニルベンゼンにより架橋されたスチレンから製造することができる。もう一つの例はジビニルベンゼンにより架橋されたアクリル酸エステルから非プロトン系溶剤中で製造された粒子であって、この場合その種粒子をそれらの製造後にアルカリで処理してそのエステル基を加水分解し、遊離酸基に転化させる。

種粒子を製造する更にもう一つの方法はアクリル酸-酢酸の無水物又は無水マ

レイン酸及び/又は無水フマル酸のような混合無水物の非プロトン系溶剤中でのスチレン及び少量のジビニルベンゼンとの共重合を含むもので、最後に生成物を加水分解する。

本発明の1つの態様において、重合は種粒子を重合されるべき実際のモノマーが加えられている、又は続いて加えられるイオン化用液体により影響させた後に行われる。

適当なモノマーの例にフルフリルアルコール、フルフラール、フルフリルアルコール-ホルムアルデヒド、フェノール-フルフラール、フェノール-フルフリルアルコール、レゾルシン-ホルムアルデヒド、クレゾール-ホルムアルデヒド、フェノール-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒド、メラミン-ホルムアルデヒド、エポキシ化合物、エポキシ-アミン化合物及びツイソシアネート-ポリヒドロキシ化合物の系がある。

段階成長重合(step-growth polymerization)の当業者であれば誰でも適当なモノマー及びモノマー混合物を選択することができる。有用な情報はパーガモン・プレス社(Pergamon Press plc)が1989年に刊行した総合ポリマー科学(Comprehensive Polymer Science)、ポリマーの合成、特性表示、反応及び応用(The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications)、第5巻に与えられている。

膨潤した粒子の内部で行われる重合は、好適には、加熱及び/又は触媒で引き起こすことができる。好ましい1つの態様において、重合は種粒子を構成しているポリマーに共有結合された酸又は塩基の基で触媒される。

そのような酸触媒重合の1つの例として、第一工程で少量のジビニルベンゼンにより架橋されたポリスチレンの種粒子を製造するものがある。種粒子は次に濃硫酸中でスルホン化され、これにより通常芳香族環当たり約1個のスルホン酸基が与えられる。

スルホン化された種粒子は所定のイオン化用液体中でスルホン酸含量と架橋度で決まる程度まで膨潤する。

例えば、0.1%のジビニル含量を有するスルホン化ポリスチレン微粒子は水中において容積で200倍以上膨潤することができる。膨潤した粒子は連続の水相中でほとんどが大きな“水”滴となっており、光学顕微鏡では位相コントラスト光学系を用いなければ観察するのが極めて困難である。

イオン化用液体は通常水等のプロトン系物質であるけれども、イオン化可能な基を有する微粒子の高度の膨潤はジメチルスルホキシド、ヘキサメチル燐酸アミド及びN、N-ジメチルホルムアミド等の双極性非プロトン系溶剤中でも達成することができる。

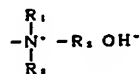
例えば、レゾルシノールとホルムアルデヒドの水溶液をスルホン化微粒子と混合するならば、酸で触媒されるレゾルシノールとホルムアルデヒドとの反応はほとんど専ら膨潤した粒子内で起こる。反応中、モノマーは粒子内に連続的に輸送され、そこで重合反応が起こるのである。

0.1%のジビニルベンゼンで架橋された寸法3.5μmの単分散ポリスチレン粒子上にスルホン酸基を導入すると、寸法が18μmほどのレゾルシノール-ホルムアルデヒドの単分散球形粒子の製造を可能とする微粒子がもたらされる。

上記と同様の組成を持つが、寸法が10μmの単分散微粒子を用いて出発することによって、寸法が〜80μmの単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子を製造することが可能である。

酸触媒重合の他の例に尿素-ホルムアルデヒドポリマーの、及びフルフリールアルコールポリマーの単分散微粒子の製造がある。

酸基を用いる上記の原理は三級アミン又は四級アンモニウムヒドロキシド等の塩基の基を有する微粒子を使用する塩基触媒重合においても同様に使用することができる。式



(式中、R₁、R₂及びR₃はアルキルである。)

の四級アンモニウム基を有する微粒子は、例えばまず僅かに架橋したポリクロロメチルスチレンの粒子を製造し、次いでこれら粒子を式

とを含む。次いで、少なくとも1種が微粒子を膨潤させる能力を有する1種又は2種以上の試料を懸濁用媒体を介しての又は懸濁用媒体からの微粒子への拡散により微粒子に導入される。重合反応を達成するのに必要となるであろう他の反応体もそれらが微粒子に重合前又は重合中に拡散する連続相に加えることができる。生起する重合反応は微粒子上の化学的触媒効果に依存してもよいし依存しなくてもよい。可能な方法の例はイソシアネートとポリヒドロキシ化合物との反応及びエポキシ化合物とジアミンとの反応である。

以下に与えられる例においては単寸法の微粒子が使用されている。引き続いて行われる膨潤及び重合は各粒子において同一であるから、これは最終結果として単分散微粒子をもたらす。単分散性は光学顕微鏡法でモデル反応を研究し、続いて膨潤及び重合を行うのを極めて容易にする。

しかし、単分散粒子には色々な応用に対して大きな一般的興味がある。知られている限りでは、文献には、例えば段階反応粒子から制御された所定の寸法を有する単分散微粒子を与えるいかなる方法も記載されていない。最終ポリマー粒子の寸法は微粒子の寸法と組成及び使用されるモノマーの量を選択することによって制御することができる。

本発明は、例えば段階的重合で重合することによって極めて多数のモノマーから単分散ポリマー粒子を製造するのを可能にする初めての一般的な方法を述べたものであって、そのような粒子は本発明の更にもう1つの特徴をなす。

本発明の更にもう1つの面によれば、特にレゾルシノール-ホルムアルデヒドの粒子は炭素粒子の製造に非常に適していることが見いだされた。単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の熱分解を、例えば不活性雰囲気中、1000℃で行うことによって球形の単分散炭素粒子が得られるのである。これらの粒子もまた本発明の更にも他の面を構成する。

例1

基-SO₃⁻H⁺を有する寸法3.5μmの微粒子

0.1重量%のジビニルベンゼンにより架橋されたポリスチレンの寸法3.5μmの単分散粒子をウゲルスタッドの活性化膨潤法で製造した。

固形分含量が20gに等しい上記の寸法3.5μmのPS/DVB粒子の水性

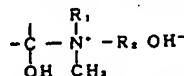


(式中、R₁、R₂及びR₃は上記と同じである。)

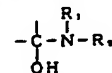
の三級アミンと、最後にアルカリと反応させることによって得ることができる。このような微粒子は、例えばフェノール系化合物の塩基触媒重合に適している。エポキシ基を含有する微粒子も製造することができ、その場合エポキシ基は続いて重置炭酸イオンとの反応でイオン化可能な基、例えばスルホン酸基に転化される。エポキシ基はまたそのエポキシ基と式



のアミンとの反応、所望ならば続いて沃化メチルとの反応、次いで基



をもたらす水酸化アルカリとの反応で



(式中、R₁及びR₂はアルキル基である。)

に転化させることもできる。

本発明の更にも他の例において、微粒子の膨潤はモノマー性反応体の1種又は2種以上により進行される。ここで、モノマー性反応体は膨潤剤として作用する。イオン化用液体としての能力を有するのがよい。

1例はカルボン酸基を有する乾燥微粒子の軟化エポキシ化合物による膨潤である。この場合、重合はエポキシ基と微粒子上の官能性酸基との反応も当然に含む。グリンドールからの粒子の製造はその原理を示すべく与えられるもので、この場合イオン化用液体とモノマーとは同じものである。

もう1つの手法は第一工程における乾燥微粒子を非膨潤性媒体に分散させるこ

分散液を吸引濾過し、フィルター上でメタノール200mL(ミリリットル)で洗浄した。これらの湿った粒子をフィルターから採取し、硫酸(95-97%)800mLに24℃において攪拌しながら分散させた。この分散液を80℃で2時間、次いで100℃で2時間攪拌した。この熱分散液を破砕した水に注ぎ込み、水で希釈し、そして通心分離した。これらの粒子を水に再分散させ、そして上澄液のpHが約8になるまで数回通心分離した。その最終分散液は固形分含量が0.54%で、直径20μmの膨潤した単分散微粒子から成っていた。

例2

基-SO₃⁻H⁺を有する寸法10μmの微粒子

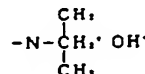
0.1重量%のジビニルベンゼンにより架橋されたポリスチレンの寸法10μmの単分散粒子をウゲルスタッドの活性化膨潤法に従って製造した。

上記の製造法からの乾燥ビーズ6gを攪拌下で硫酸200mLに分散させ、80℃で7時間加熱した。次いで、このビーズスラリーを冷却し、氷冷メタノール3L(リットル)と混合し、そして攪拌して沈降させた。沈降した物質をメタノールでそのメタノール相がほとんど中性のpHを示すようになるまで繰り返し洗浄した。次いで、そのスルホン化された微粒子を真空中で乾燥した。それらの粒子は乾燥状態で凝集したが、水に再分散させると単一の遊離した単分散微粒子として挙動した。液滴の水中における直径は70μmであった。

上記により得られた寸法10μmの乾燥スルホン化微粒子をジメチルスルホキシドに同様に再分散させた。これら粒子は直径約70μmまで膨潤した。

例3

基



を有する寸法3.5μmの微粒子

0.1重量%のジビニルベンゼンにより架橋されたポリクロロメチルスチレンの寸法3.5μmの単分散粒子をウゲルスタッドの活性化膨潤法に従って製造した。

2.0%水性分散液として採取された上記の粒子5gをトリメチルアミン水溶液(3.7%)200mLと混合し、周囲温度で24時間保持した。次に、過剰のトリメチルアミンを真空下で駆出し、その粒子を0.5N NaOH溶液200mLで処理した。最後に、それら粒子を沈降、再分散操作で水により使用したその水が中性になるまで繰り返し洗浄した。液滴の水の中における寸法は12μmであった。

例4

基-COOHを有する寸法2.7μmの微粒子

寸法3μmの単分散ポリ(ブチルアクリレート-ジビニルベンゼン)粒子(DVB・0.1重量%)55gを、KOHを10%含有する水/2-プロパノール(4:1)溶液900mLに分散させ、攪拌下で80℃において24時間保持した。この懸濁液を周囲温度まで冷却し、等容量のメタノールで希釈し、沈降させた。その粒子をメタノールにより各洗浄間でメタノール相のpHが〜7となるまで繰り返し洗浄、沈降させた。最後に、それら粒子をアセトンとヘキサンで洗浄し、次いで真空中で乾燥した。粒子の直径は2.7μmであった。粒子を水に再分散させると、それら粒子は膨潤して11.8μmの液滴となった。

例5

レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例1から得た、粒子の乾燥重量が1gに等しいスルホン化された単分散微粒子の分散液185gに水1.8L、レゾルシノール225g及び3.7%ホルムアルデヒド溶液880gを加えた。この混合物を攪拌下、65℃において2.5時間加熱して寸法18μmの単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子を得た。この反応混合物をジオキサンで希釈し、その粒子を一晩沈降させた。それら粒子を水相が細粉を含まなくなるまで水への再分散と沈降を数回繰り返した。最後に、粒子を凍結乾燥した。

例6

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例1から得た、固形分含量が1gに等しいスルホン化された単分散微粒子の分散液185gに水0.9L、レゾルシノール452g及び3.7%ホルムアルデヒド

溶液1355gを加えた。この混合物を攪拌下、65℃において2.5時間加熱した。粒子を分離するために例5の操作と同じ操作を行った。得られた粒子の寸法はこの場合も18μmで、微粒子の最大膨潤度を反映していた。

例7

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例2から得た寸法10μmの乾燥粒子100mLを水150mL、レゾルシノール20g及びホルムアルデヒド溶液(3.7%)60gを含有する溶液に分散させた。得られた混合物を攪拌下、70℃において1.5時間保持した。周囲温度まで冷却した後、それら粒子をその反応混合物から分離し、そしてメッシュ寸法37μmの篩上で水で洗浄した。それらの粒子は水中で68μmの直径を有していたが、真空中では若干収縮して61μmとなった。

例8

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4級塩基の基を有する3.5μmの単分散粒子0.05gを水50mL、レゾルシノール15g及び3.7%ホルムアルデヒド溶液45gを含有する溶液に分散させた。この混合物を65℃で2時間保持した。寸法8.2μmの単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子が形成された。

例9

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4級塩基の基を有する寸法3.5μmの乾燥粒子0.05gをトルエン50gに立安定剤(ICI社から得たH-190-332)の存在下で分散させた。次いで、レゾルシノール0.4g及び3.7%ホルムアルデヒド溶液0.8gを加えた。25℃で5時間攪拌すると、寸法8.4μmの粒子が形成された。

例10

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4級塩基の基を有する寸法3.5μmの乾燥粒子0.1gをトルエン60gに立安定剤(ICI社から得たH-190-332)の存在下で分散させた。次いで、レゾルシノール1.0gと3.7%ホルムアルデヒド溶液

2.0gとの混合物を攪拌下で加えた。50℃で5時間後に、寸法8.3μmの粒子が形成されていた。

例11

単分散フルフリルアルコール粒子の製造

例2から得たスルホン酸基を有する寸法10μmの乾燥粒子100mgを少量の水で濡らして微細ペーストとした。このペーストをフルフリルアルコール10mLに攪拌下で分散させ、そして温度を70℃に上げ、その温度で15分間保持することによって重合を開始させた。アセトン中で数回洗浄、沈降を行うことによってその粒子を分離した。最終粒子の直径は24μmであった。

例12

単分散尿素-ホルムアルデヒド粒子の製造

例2から得たスルホン酸基を有する寸法10μmの粒子100mgを水10gに分散させた。この分散液に尿素-ホルムアルデヒドのグルー(ダイノ(Dynno)L-103)10gを加え、この混合物を攪拌下で50〜55℃において2時間保持した。寸法50μmの単分散粒子を37μmの篩上で分離し、これを水で数回洗浄した。乾燥すると、粒子は45μmに収縮した。

例13

メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)からの粒子の製造

例2から得た寸法10μmの乾燥粒子0.1gをICI社から得た立安定剤H-190-332・0.5gを含有するトルエン50gに分散させた。次いで、トルエン50mLとH-190-332・0.5gとの混合物に分散させた水0.7gを加えた。攪拌下でその水は粒子を完全に膨潤させた。最後に、トルエン18mLとH-190-332・0.2gとの混合物に分散させたメチレンビス(フェニルイソシアネート)0.75gを加えた。それら粒子は水(イオン化用液体)とMDI(モノマー)との反応に起因してCO₂を発生させながら>100μmまで膨潤し、その結果粒子を取り巻くポリマーのスキン層が破れ、粗表面を与えた。それら粒子は破れ、その最終寸法は約22μmであった。

例14

メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)とグリコールからの粒

子の製造

立安定剤H-190-332(ICI社)を1重量%含有するトルエンを25mLずつの4つの等量部分に分けた。これら各部分に(1)例2から得た乾燥粒子0.1g、(2)水0.1g、(3)エチレングリコール0.7g及び(4)MDI・2.4gを別々に分散させた。まず(1)と(2)を混合し、次いで(3)を加え、最後に(4)を加えた。

水とエチレングリコールを含有する分散液の添加後、粒子は〜20μmまで膨潤した。MDIを加えると、粒子はCO₂の発生に起因して著しく膨潤した。その粒子表面は破れ、最後に非常に粗い表面を持つ寸法25μmの粒子を生成させた。

例15

グリシドールからの単分散粒子の製造

例4から得たカルボン酸基を有する寸法2.7μmの乾燥微粒子0.1gを攪拌下でグリシドール10mLに分散させた。グリシドールは数分以内に粒子を約8μmまで膨潤させた。攪拌を25℃で20時間続けると、エポキシ基と微粒子上のカルボン酸基との反応も含むグリシドールの酸媒重合を引き起こした。20時間後、重合したグリシドールの寸法6.4μmの粒子が得られた。

例16

炭素粒子の製造

例5から得た寸法18μmの凍結乾燥された単分散粒子5gの試料をグラファイト製坩堝に入れ、オーブン中、1000℃においてアルゴン雰囲気下で4時間熱分解した。BET法で測定して約600m²/gの比表面積を有する寸法14.5μmの単分散炭素粒子が得られた。これらの粒子は導電性を示した。

PCT/NO 92/00123

[illegible]

- 6 -

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)12月14日

【公表番号】特表平7-500124
 【公表日】平成7年(1995)1月5日
 【年通号数】
 【出願番号】特願平5-502749
 【国際特許分類第6版】

C08F 12/08 MJT
 8/00 MJD
 22/06 MLT
 C08L 25/00 LEJ

【F1】

C08F 12/08 MJT
 8/00 MJD
 22/06 MLT
 C08L 25/00 LEJ

平 表 特 平 7 5 0 0 1 2 4

平成11年6月30日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成5年特許第502749号

2. 補正をする者

事件との関係 特許代理人

氏 名 シンベント アタチーナルスカフ

3. 代理人

居 所 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 新大塚ビルディング333
 電話番号 (3211) 3651 (代表)
 氏 名 (6665) 池田 木子 印

4. 補正により減少する請求項の数

15

5. 補正対象事項

請求の範囲

6. 補正対象項目

請求の範囲

7. 補正の内容

図紙のとおり

請求の範囲

1. 公知された塩かに吸着したポリビニル重合体をイオン化用液体を用いて脱着させる分散液の製造法にして、該重合体は、該重合体を該イオン化用液体により脱着させて該液の分散液を形成する含有重合したイオン化可能な基を含有し、脱着後に得られる液面は該重合体の吸着の少なくとも5倍の容積を有する、前記分散液の製造法。

2. 前記の、脱着後に得られる液面が該重合体の容積の少なくとも10倍の容積を有する、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記ポリビニル重合体が、一官能性ビニルモノマーと架橋用の多官能性ビニルモノマーとを、該多官能性ビニルモノマーをモノマーの総重量基準で0.01〜3重量%の量で使用して重合させることによって製造される、請求の範囲第1〜2項のいずれか1項に記載の方法。

4. 前記重合体のイオン化可能な基がスルホン酸基(−SO₃H)又はスルホン酸の塩である、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。

5. 前記重合体のイオン化可能な基が式



(式中、R₁、R₂及びR₃はアルキルである。)

のものから選択される、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。

6. 前記重合体が、イオン化可能な基がカルボキシ基である重合体を与えるべくアクリル酸又はその誘導体と架橋剤の多官能性ビニルモノマーから製造される、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。

7. 前記重合体がアクリル酸又はその誘導体と多官能性ビニルモノマーとを有機溶剤中で重合させることによって製造される、請求の範囲第4項に記載の方法。

8. エポキシ基を含有する重合体を脱着し、該エポキシ基を脱着してイオン化可能な基に転化させる、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。

9. 前記粒子を非溶媒性液体に分散させ、得られた分散液に溶媒性液体を仕込んで溶媒抽出性液体に分散されたイオン化剤液体で処理された粒子より成る液剤を形成させる。請求の範囲第1～8項のいずれか1項に記載の方法。
10. 前記粒子を溶解させて液剤を形成するイオン化剤溶解性液体が重合可能なモノマーであるか、又は該モノマーを含有するものであるか、或いはそのようなモノマーが仕込まれるものであり、そして該モノマーの重合を溶液中又は液剤中に溶解剤中で行ってポリマー粒子を形成する。請求の範囲第1～9項のいずれか1項に記載の方法。
11. 前記重合を該重合の触媒として作用する該粒子上のイオン化可能な基により行う。請求の範囲第10項に記載の方法。
12. 前記粒子上のイオン化可能な基が反応体として作用するものである。請求の範囲第10項及び第11項のいずれか1項に記載の方法。
13. 前記重合が段階成長重合である。請求の範囲第9項及び第10項のいずれか1項に記載の方法。
14. 前記モノマーがソルシノールとホルムアルデヒドである。請求の範囲第10～13項のいずれか1項に記載の方法。
15. 前記モノマーがソルソリアルコールである。請求の範囲第10～13項のいずれか1項に記載の方法。
16. 導入された前記モノマーがエポキシ化合物を含有するものである。請求の範囲第10～13項のいずれか1項に記載の方法。
17. イオン化可能な基を有する該粒子の非イオン化剤液体中分散液を該非イオン化剤液体を通して該粒子のモノマー含有イオン化剤液体と接触させて該粒子を溶解させ、そして重合を行う。請求の範囲第9項に記載の方法。
18. 前記重合を該重合の触媒として作用する該粒子上のイオン化可能な基により行ってポリマー粒子を形成する。請求の範囲第17項に記載の方法。
19. 前記粒子上のイオン化可能な基が反応体として作用するものである。請求の範囲第17項及び第18項のいずれか1項に記載の方法。
20. 前記得られたポリマー粒子を熱分解に付して炭素粒子を形成する。請求の範囲第10～19項のいずれか1項に記載の方法。

21. 前記粒子が請求の範囲第1～9項のいずれか1項に記載の単分散液剤及び請求の範囲第10～20項のいずれか1項に記載の単分散ポリマー粒子を含有する単分散液である。請求の範囲第1～20項のいずれか1項に記載の方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.